

鉄シリサイド系熱電半導体の合成における MA 処理の湿式/乾式の影響*

渡辺哲也**, 中山美菜***, 松尾陽平****, 松尾悟大****,
福田真之****, 前田夏野****, 城野祐生**, 長田秀夫**, 田中泰彦**

Effect of wet or dry process MA method for Synthesis of Iron Silicide Thermoelectric Semiconductor

Tetsuya WATANABE, Mina NAKAYAMA, Youhei MATSUO, Godai MATSUO,
Masayuki FUKUDA, Natsuno MAEDA, Yuuki JOHNO, Hideo NAGATA, Yasuhiko TANAKA

1. はじめに

化石燃料の枯渇, 地球温暖化等々, 地球を取り巻く環境・エネルギー問題は大きくなっていく中, 安全で安定供給が約束される新エネルギーの開発は緊急の課題である。そうした中, 熱電変換は注目される技術のひとつである。熱電変換は, 熱エネルギーと電気エネルギーの直接相互変換が可能で, 基本的には副生成物がなく, また中間介在物がないため, 効率のよい, 信頼性の高いエネルギー供給が期待される。その中で鉄シリサイド系熱電半導体(以下「 β -FeSi₂」)は原材料が地殻資源として豊富に存在するため安全・安価で得られ, また比較的熱起電力が大きく, 耐酸化性に優れるといった特徴をもつ。しかし, 研究が進められている多くの熱電半導体と比べ, その性能は決して高いとは言えない。そのため改善に向けて多くの研究がなされたことが, ブレイクスルーには至らず, 現在は研究が盛んに行われているとは言いがたい。しかし, 環境問題を踏まえたエネルギーを考える上で, β -FeSi₂の特性は捨てがたい。

β -FeSi₂の合成は従来, 以下のように得る⁸⁾。すなわち, Fe および Si 更に p 型あるいは n 型化のための不純物の原料粉体を目的組成となるようそれぞれ採取し, それらを高周波溶解等により熔融混合後, 冷却して合金塊を得る。次いでそれを粉砕・成形後, 真空あるいは不活性雰囲気中で 1373 K 程度で焼結させる。得られた焼結体は金属相にあるので, これを更

に 1073 K 程度で 100 時間ほどの熱処理を行うことにより半導体 (β -FeSi₂) が得られる。このように β -FeSi₂を得るためには, 多くの工程と時間を要したが, 近年, MA (Mechanical Alloying) および SPS (Spark Plasma Sintering) を併用することにより, 従来法と比べ非常に簡便に得られるようになった。

MA は Mechanical Milling, Mechanical Grinding と呼ばれ, 原料粉体および粉砕用ボールを入れた容器を回転させ, 粉体同士あるいは粉体とボールの衝突により試料を粉砕・混合させる方法である。この回転を高速化して衝突エネルギーを大きくすることにより, 微粉砕化と共に特異物性が期待される。

SPS はホット・プレス時にパルス通電することにより焼結を促進させる方法で, 焼結体の緻密化, 焼結時間の短縮と共に, MA 同様, 物性の特異化も期待される。

MA には容器中を大気あるいは不活性ガス置換等で行う乾式法と, 水やアルコール等, 液体を入れて行う湿式法とがある。前者は不純物混合のリスクが小さく, 衝突エネルギーもダイレクトに伝わるため, 十分な処理効果が期待できるが, 処理後, 容器壁やボールへの試料粉の付着が強く, 試料粉の採取に非常に労力を有する。これに対し後者は, 試料粉採取の観点からすると, 前者に比べ非常に有利である一方, 衝突エネルギーは劣ることが推測される。

そこで本研究は MA の湿式/乾式の違いにより β -FeSi₂合成にどのような影響がみられるかを検討したので報告する。

* 原稿受付 平成 30 年 10 月 31 日

** 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

*** 佐世保工業高等専門学校 専攻科

**** 佐世保工業高等専門学校 物質工学科 (学生)

2. 実験方法

アトマイズ鉄粉（和光純薬， $-180\text{ }\mu\text{m}$ ， $92.0\text{ }\%$ <），けい素粉末（和光純薬， $150\text{ }\mu\text{m}$ ， $98.0\text{ }\%$ <）および n 型化のためのコバルト粉末（和光純薬， $180\text{ }\mu\text{m}$ ， $99\text{ }\%$ <）を $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Si}=0.97:0.03:2$ （Co が $1\text{ at}\%$ ）のモル比となるように精秤した全量約 5 g を， 5 mm ϕ のジルコニアボール 180 個と共にジルコニア製容器（ 45 mL ）に入れた。乾式の場合はこのまま，湿式の場合は，さらにイオン交換水あるいはエタノールで容器内を満たした。これを遊星型ボールミル（フリッチュ製 Premium Line P-7）にセットし， 500 rpm で種々の時間での MA 処理を行った。なお，この処理は装置の安全性を考慮し， 6 h 以上の処理では， 6 h 動作後 1 h のインターバルをとり，動作合計時間が目的時間となるようにした。得られた MA 試料は SEM（日立ハイテクノロジー社製 S-3000N）により粉末状態の観察を行った。

次いで MA 試料を， 10 mm ϕ の黒鉛ダイスにセットし，SPS 装置（エス・セス・アロイ製プラズマユニット CSP-KIT-0212）を用いて 1073 K で種々の時間での焼結・熱処理を行い，厚さ約 1 mm の錠剤状の焼結試料を得た。これについて，XRD（Rigaku 製 UltimaIV/SN）により構造の同定を行った。

また，焼結試料両端間で $5\sim 10\text{ K}$ 程度の温度差を与えたときの熱起電力を測定し，そのときの温度差で割った値を両端間の平均温度におけるゼーベック係数とした。更に，電気抵抗測定を行い比抵抗を算出した。

3. 結果と考察

Figure 1 に乾式 MA 処理のみの粉末 XRD プロファイルを示す。MA 処理のみでは，基本的には出発原料の Fe および Si のままであるが，MA 24 h 以上で金属相である $\epsilon\text{-FeSi}$ の生成がみられ，MA 48 h ではその生成が顕著となった。MA 処理のみでは目的となる $\beta\text{-FeSi}_2$ の合成には至らなかったが，更に長時間の処理および回転数を上げることで，合成反応の進行が期待される。また，処理時間が長くなるにつれ，ピークがブロードになっており，MA 処理により結晶性が薄れていく様子がうかがえる。このことが固相反応の進行や非平衡反応への関与に繋がっているものと考えられる。

Figure 2 に乾式 MA 処理後に SPS 合成した試料の粉末 XRD プロファイルを示す。なお，上段は MA $24\text{ h}\times\text{SPS }0.5\text{ h}$ ，下段は MA $24\text{ h}\times\text{SPS }1\text{ h}$ である。MA 24 h 処理でも，SPS 処理時間により β 化有無に違いが生じている。Figure 3 に示す Fe-Si の状態図（一部）⁹⁾にあるように， $\text{Fe}:\text{Si}=1:2$ の組成では， 1259 K （包析温度）以上では ϵ 相と α 相（共に金属相）の 2 相領域で，それ以下の温度では β 相（半導体相）の単相となる。SPS 処理 0.5 h では ϵ 相ならびに α 相がみられ β 相はみられない。なお，ここでは示していないが MA 24 h 処理のみの粉体試料の XRD プロファイルでは化合物とみられるピークも一部存在

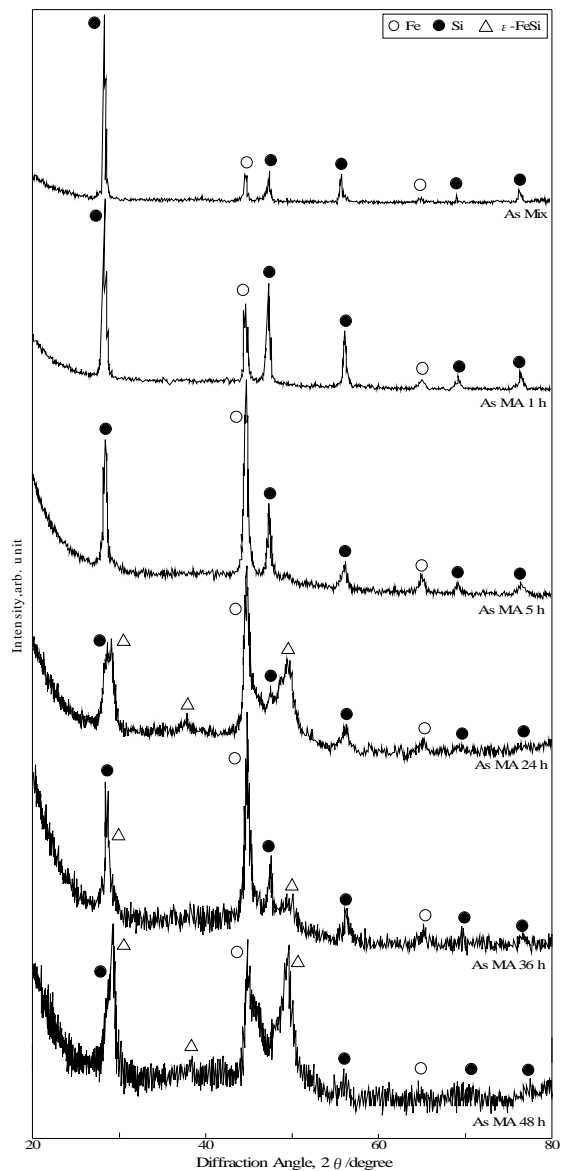


Figure 1 XRD profiles of As MA

するが、原料である Fe あるいは Si のものが主体であった。すなわち、焼結時の SPS 処理により Fe と Si の化合物化が進行したことがわかる。さらにこの処理時間が 1 h となることで、

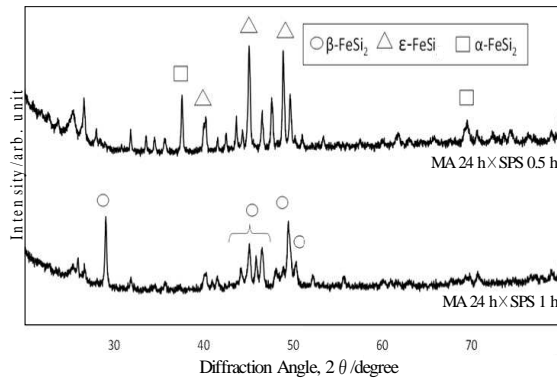


Figure 2 XRD profiles of dry process samples.

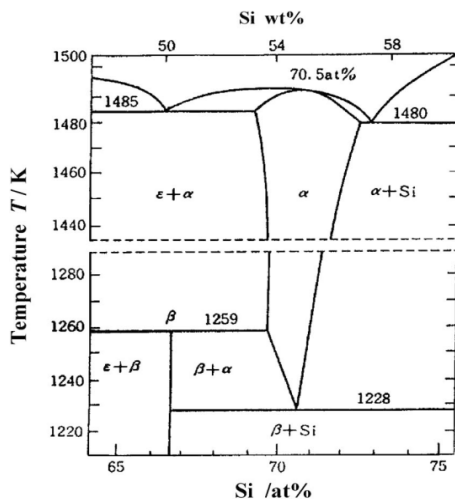


Figure 3 The part of Fe-Si phase diagram.⁹⁾

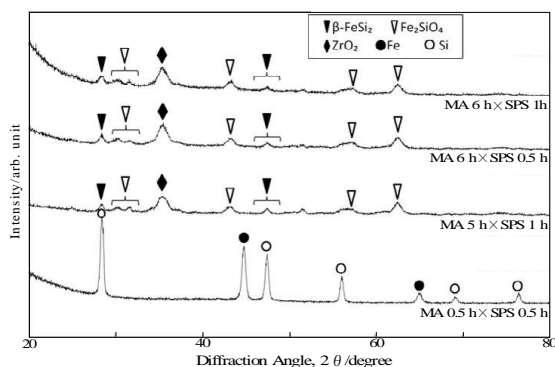
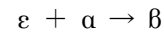


Figure 4 XRD profiles of wet process samples by ion-exchanged water.



の包析反応が進行することが確認された。すなわち MA 乾式処理を用いた場合、MA 24 h × SPS 1 h で、β-FeSi₂ が合成された。

Figure 4 にイオン交換水による MA 湿式処理粉末より合成した試料の XRD プロフィールを示す。MA 0.5 h × SPS 0.5 h では出発原料である Fe および Si のピークしか確認できなかった。これに対し MA 5 h 以上では化合物の生成がみられるが、その中で Fe₂SiO₄ のピークがみられた。これはイオン交換水中の溶存酸素の影響が考えられる。この影響を避けるため、溶媒をエタノールに変更して合成を行った。溶媒をエタノールにすることにより、MA 処理後の溶媒除去操作も、イオン交換水の場合と比べ有利であると考えられる。

Figure 5 にエタノールによる湿式処理の MA 24 h のみ (上) と MA 24 h × SPS 1 h (下) の XRD プロフィールを示す。いずれも出発原料である Fe, Si のみのピークしか確認できなかった。Figure 4 でみられた溶存酸素の影響と思われるものも確認されなかったが、Figure 4 では MA 5 h で化合物がみられたことを考慮すると、MA 24 h × SPS 1 h では何らかの化合物の生成が予測されたが、それには至らなかった。また更に MA 60 h × SPS 2 h でも合成を行ったが、XRD 結果は同様なものであった。

Figure 6 に MA 前の原料粉末混合のみ、および MA 処理後の SEM 像で、左側の列はエタノールによる湿式処理、右側は乾式処理によるものである。MA 前に比べ MA 処理により粉末の微細化が進行しているこ

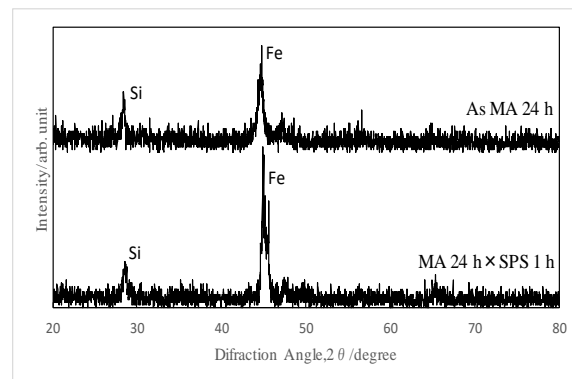


Figure 5 XRD profiles of wet process samples by ethanol.

とがわかる。また湿式と乾式を比較すると、乾式では微細化が進行するが、粉末間の凝集もみられる。この強い凝集力が、後の SPS 処理での反応に影響するものと推察される。

以上より、湿式では乾式と比べエネルギーロスが大きく、湿式で乾式同様の固体を得るには、例えば MA 処理時間を長くする、回転数を上げる、また SPS 処理時間を長くする等の対応が必要である。しかしこのようにエネルギーを大きくするための処理を行うこ

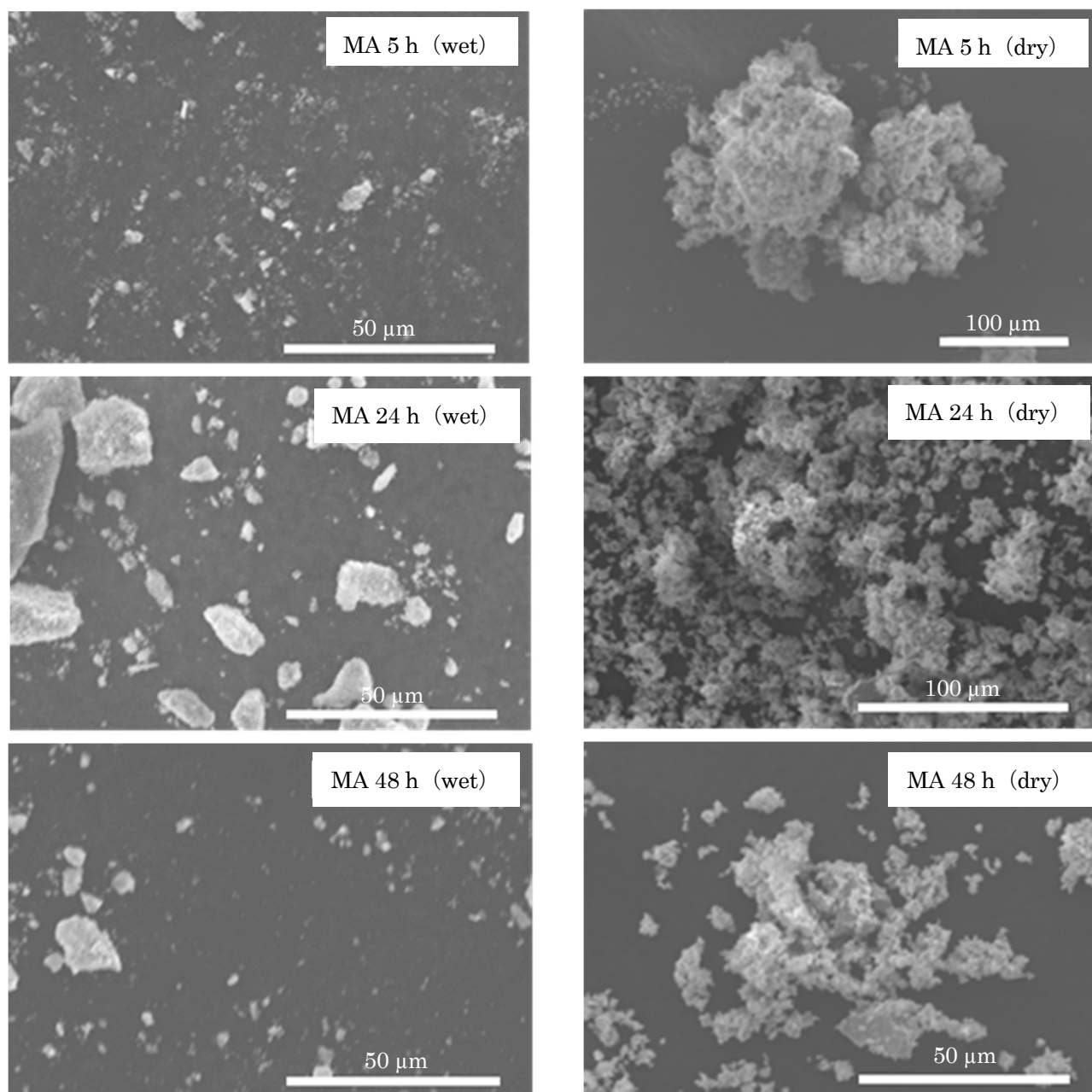


Figure 6 SEM images of As MA samples by wet or dry process.

とにより、時間的な問題や安全性への懸念も生じる。総合的に判断し、MA 処理後の試料取り出しの面倒さを考慮しても、 β -FeSi₂ の合成には乾式法が有利であると考えられる。また、Figure 1 より、 β 化には SPS 条件も大きく関与しているものと考えられ、MA ならびに SPS 処理条件の最適化により、合成の効率化ならびに特性改善が期待される。

Figure 7 に 373 K, 474 K および 575 K におけるゼーベック係数 α および比抵抗 ρ を示す。なお、本試料は不純物として Co を添加した n 型半導体なので、ゼーベック係数は負の値を示すが、図では正の値となるよう「 $-\alpha$ 」で示した。温度上昇に伴い、ゼーベック係数(の絶対値)は大きく、比抵抗は小さくなった。通常の熱電半導体の振る舞いをしており、このことから β -FeSi₂ が適性に合成されたことが確認された。

熱電特性評価の簡便法として出力因子 P があり、これは

$$P = \alpha^2 / \rho$$

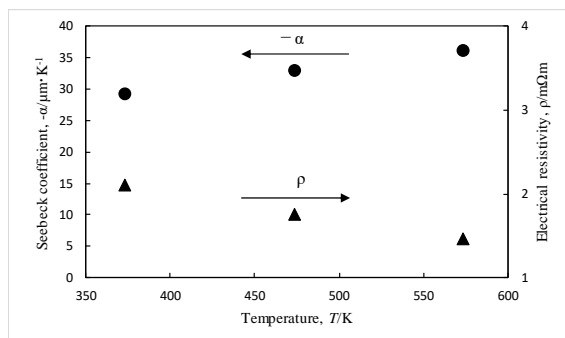


Figure 7 Seebeck coefficient and Electrical resistivities with Temperature.

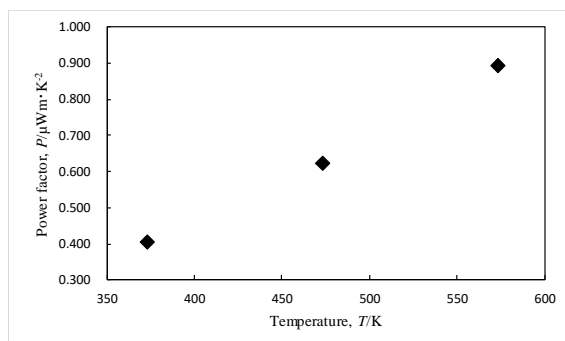


Figure 8 Power factor with Temperature.

で表される。Figure 8 に 373 K, 474 K および 575 K における出力因子を示す。この値は大きい方が熱電特性が優れることとなるので、ゼーベック係数が大きく、比抵抗が小さいものが望まれる。Figure 7 からわかるように、高温になるにつれゼーベック係数は大きく、比抵抗は小さくなっているため、出力因子も高温になるにつれ大きな値を示した。しかしながらこの値は、通常の値より 1 ケタ小さい。これは Figure 7 のゼーベック係数が通常の値より小さいことによるものと考えられる。この原因としては焼結状態によるものが推察され、今後 SPS 条件等について、更に検討が必要である。

4. まとめ

鉄シリサイド系熱電半導体の合成に MA および SPS プロセスを導入する際、MA の湿式あるいは乾式処理による影響を調べた。その結果、湿式処理では MA の効果が十分に得られず、 β -FeSi₂ の合成には至らなかった。乾式処理では従来合成法と比べ簡便に β -FeSi₂ を合成することができ、熱電特性も確認された。湿式処理と比べ、乾式処理では MA 後の粉末

試料の取り出しが容易ではない面もあるが、それでも従来合成法と比べ簡便化は大きく進んだ。その一方、熱電特性値が従来法で合成したものとは比べ小さな値となった。この原因究明・改善を行う必要がある。

参考文献

- 1) 西田勲夫, 材料科学, **15** (1978) 72
- 2) 松原覚衛, 表面技術協会, **41** (1990) 1150
- 3) M. Hayashibara and M. Oda, Proc. ICT (1993) 188.
- 4) 渡辺哲也, 羽坂雅之, 宮瀬崇徳, 日本金属学会誌, **58** (1994) 353
- 5) 渡辺哲也, 羽坂雅之, 日本金属学会誌, **63** (1999) 508
- 6) J. Yamamoto, M. Naka, T. Shibayanagi and M. Maeda, Powder and Powder Metallurgy, **47** (2000) 369.
- 7) T. Watanabe, M. Hasaka, T. Morimura and H. Nakashima, J. Alloys and Compounds, **417** (2006) 241.
- 8) 上村欣一, 西田勲夫, 熱電半導体とその応用, 日

刊工業新聞社 (1998) 177

- 9) J. P. Piton and M. F. Fay, C. R. Acad. Sci. , **C266**
(1968) 514.